

## *Performance Evaluation of Magnetized Multiwall Carbon Nanotubes by Iron Oxide Nanoparticles in Removing Fluoride from Aqueous Solution*

Mojtaba Yegane badi<sup>1</sup>,  
Ali Azari<sup>2</sup>,  
Ali Esrafil<sup>3</sup>,  
Ehsan Ahmadi<sup>2</sup>,  
Mitra Gholami<sup>4</sup>

<sup>1</sup> MSc Student in Environmental Health Engineering, School of Environmental Health, Iran University of Medical Sciences, Tehran, Iran

<sup>2</sup> PhD Student in Environmental Health Engineering, School of Environmental Health, Tehran University of Medical Sciences, Tehran, Iran

<sup>3</sup> Assistant Professor, Department of Environmental Health Engineering, School of Environmental Health, Iran University of Medical Sciences, Tehran, Iran

<sup>4</sup> Associate Professor, Department of Environmental Health Engineering, School of Environmental Health, Iran University of Medical Sciences, Tehran, Iran

(Received March 9, 2015 ; Accepted May 23, 2015)

### **Abstract**

**Background and purpose:** Contamination of drinking water with fluoride due to natural and human activities is a serious problem that threatens human health. Long-term and excessive consumption of water containing fluoride could lead to endocrine glands diseases and Alzheimer's disease. Adsorption process is an effective and popular method for removal of fluoride, so the purpose of this research was magnetizing multiwall carbon nanotubes with nano iron oxide and using it as an adsorbent for fluoride removal from aqueous solution.

**Materials and methods:** Co-precipitation method used for synthesized magnetic nano composite and its characteristics were investigated by SEM, TEM, XRD and VSM techniques. The effect of independent variables such as contact time, pH, temperature, adsorbent dose and initial concentration on fluoride removal was analyzed by response surface methodology (box-Behnken design method) and ANOVA.

**Results:** The optimum condition was obtained at pH= 3, 2g/L sorbent dosage in 2h contact time and 45°C temperature. Isotherms and kinetics results showed that the Langmuir model and pseudo-second order were correlated by data with  $R^2 > 0.98$  and  $R^2 > 0.941$ , respectively. Thermodynamic values revealed that fluoride adsorption process was endothermic and spontaneous.

**Conclusion:** In this study synthesized adsorbent was found efficient in fluoride removal (98.5% adsorption in optimal condition) and due to magnetic ability it can be easily separated from the samples by an external magnet. Therefore, it can be applied in removal of fluoride from drinking water.

**Keywords:** Adsorption, magnetic multiwall carbon nanotubes, iron oxide nanoparticles, fluoride, response surface model

# بررسی کارایی نانولوله‌های کربنی چند جداره مغناطیسی شده با نانو ذرات اکسید آهن در حذف فلوراید از محلول های آبی

مجتبی یگانه بادی<sup>۱</sup>

علی آذری<sup>۲</sup>

علی اسرافیلی<sup>۳</sup>

احسان احمدی<sup>۲</sup>

میترا غلامی<sup>۴</sup>

## چکیده

**سابقه و هدف:** آلوده شدن آب‌های آشامیدنی به فلوراید بر اثر فعالیت‌های طبیعی و انسانی تهدیدی برای سلامت انسان‌ها است. مصرف طولانی مدت و زیاد آب حاوی فلوراید منجر به آسیب غدد درون ریز و بیماری آلزایمر می‌شود. فرایند جذب یک روش موثر در حذف فلوراید است، لذا هدف از این تحقیق مغناطیسی کردن کربن نانولوله چند جداره با نانو ذرات اکسید آهن و استفاده از آن به عنوان جاذب در حذف فلوراید از محیط آبی می‌باشد.

**مواد و روش‌ها:** روش هم ترسیبی به منظور سنتز نانو کامپوزیت مغناطیسی مورد استفاده قرار گرفت و خصوصیات آن با آنالیزهای SEM، TEM، XRD و VSM بررسی شد. تاثیر پارامترهای مستقل مانند زمان تماس، pH، دما، مقادیر جاذب و غلظت اولیه بر درصد حذف فلوراید با روش سطح پاسخ (روش باکس بانکن) و با استفاده از آنالیز واریانس مورد ارزیابی قرار گرفت.

**یافته‌ها:** pH برابر با ۳، میزان جاذب ۲ گرم در لیتر در زمان تماس ۲ ساعت و دمای ۴۵ درجه سلسیوس به عنوان شرایط بهینه به دست آمد. بررسی روابط ایزوترم و سینتیک نشان داد داده‌های تجربی به ترتیب با ضرایب ۰/۹۸ و ۰/۹۴۱ با مدل لانگمویر و سینتیک شبه درجه دو همبستگی دارند. مطالعه ترمودینامیک نیز بیانگر انجام یک واکنش گرماگیر و خود به خودی می‌باشد.

**استنتاج:** جاذب سنتز شده راندمان مناسبی در حذف فلوراید دارا بوده (۹۸/۵ درصد جذب در شرایط بهینه) و به دلیل خاصیت مغناطیسی می‌تواند به سادگی به وسیله آهن ربای خارجی از نمونه جداسازی شود، بنابراین می‌تواند به سادگی برای حذف فلوراید از آب آشامیدنی استفاده شود.

**واژه های کلیدی:** جذب سطحی، کربن نانولوله چند جداره مغناطیسی، نانو ذرات اکسید آهن، فلوراید، مدل سطح پاسخ

## مقدمه

فلوئور الکترولیت‌های قوی و فعال‌ترین عنصر جدول تناوبی می‌باشد که در مقادیر مختلفی در آب، خاک و گیاهان یافت می‌گردد (۱). فلوراید یک عنصر طبیعی در میان مواد معدنی است که می‌تواند از طریق آشامیدن

E-mail: gholamimitra32@gmail.com

**مؤلف مسئول:** میترا غلامی - تهران: بزرگراه همت، دانشگاه علوم پزشکی ایران، دانشکده بهداشت

۱. دانشجوی کارشناسی ارشد مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت محیط، دانشگاه علوم پزشکی ایران، تهران، ایران

۲. دانشجوی دکتری مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت محیط، دانشگاه علوم پزشکی تهران، تهران، ایران

۳. استادیار، گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت محیط، دانشگاه علوم پزشکی ایران، تهران، ایران

۴. دانشیار، گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت محیط، دانشگاه علوم پزشکی ایران، تهران، ایران

تاریخ دریافت: ۱۳۹۳/۱۲/۱۸ تاریخ ارجاع جهت اصلاحات: ۱۳۹۴/۱/۱۹ تاریخ تصویب: ۱۳۹۴/۳/۲

یا تغذیه از گیاهان وارد بدن شود (۲). این ماده به طور گسترده‌ای در زمین توزیع (۳) و از طریق انحلال سنگ‌های حاوی فلوراید در آب‌های زیرزمینی منتشر می‌گردد (۴). ترکیب این آلاینده با یون‌هایی مانند آرسنیک و نیتрат می‌تواند مشکلات حاصل از فلوراید را به شکل چشم‌گیری افزایش دهد (۵). ترکیبات فلوراید در کارخانه‌های مختلفی از جمله ذوب آهن، شیشه سازی و فرآورده‌های دارویی مانند خمیر دندان و دهان شویه‌ها مورد استفاده قرار می‌گیرد (۱). سازمان حفاظت محیط زیست آمریکا حد بهینه غلظت فلوراید را در آب ۰/۷ تا ۱ mg/L تعیین نموده، در حالی که سازمان بهداشت جهانی (World Health Organization WHO) حد مجاز این عنصر را ۱/۵ mg/L توصیه کرده است (۶). با توجه به غلظت و مدت زمان جذب، تاثیر فلوراید در آب آشامیدنی می‌تواند برای انسان‌ها مفید یا مضر باشد. مصرف فلوراید در محدوده اعلام شده توسط سازمان بهداشت جهانی می‌تواند مانع از پوسیدگی دندان‌ها شده و استحکام استخوان‌ها را افزایش دهد (۷، ۸). این موضوع در حالی است که استفاده بیش از حد این ماده سبب بیماری‌های مختلفی از جمله لکه دار شدن دندان‌ها، آسیب به غدد درون ریز، تیروئید، کبد، نرم شدن استخوان‌ها، استخوانی شدن تاندون‌ها و رباط‌ها، کاهش فضای داخلی بین ستون فقرات و از بین رفتن قدرت اختیار، ناباروری در زنان، آلزایمر و آسیب‌های مغزی می‌شود (۹-۱۲). علاوه بر موارد فوق تحقیقات اخیر نشان داده است که فلوراید ممکن است در سنتز DNA تداخل ایجاد کند (۱۳). مشکلات فلوراید در جوامع روستایی و شهرهای کوچک و به ویژه در کشورهای جهان سوم حادث‌تر است (۱۴). تاکنون روش‌های زیادی نظیر ترسیب شیمیایی به وسیله نمک‌های کلسیم و آلومنیوم، جذب به وسیله آلومینای فعال، زغال چوب، خاکستر، استفاده از گرانول تری کلسیم فسفات، رزین‌های تبادل یونی، فرآیند غشایی نظیر نانو فیلتراسیون و روش‌های حذف فیزیکی (اسمز معکوس و الکترودیالیز) و

الکتروکواگولاسیون برای حذف فلوراید مورد استفاده قرار گرفته است (۱۵، ۱۶). هریک از روش‌های مذکور دارای معایبی هستند که استفاده از آن‌ها را محدود می‌کند. هزینه بالا، پیچیدگی راهبری در کشورهای در حال توسعه، تولید زیاد لجن، ظرفیت جذب پایین، نیاز به پیش تصفیه آب ورودی با اسید و بالا رفتن سولفات در آب تصفیه شده از بارزترین معایب روش‌های به کار رفته شده در حذف فلوراید می‌باشد (۱۷). محققان زیادی در مطالعات خود به این نتیجه رسیده‌اند که فرایند جذب به دلیل هزینه پایین، سادگی در بهره‌برداری و راندمان مناسب، نتایج رضایت بخشی را در حذف این آلاینده به همراه داشته است (۱۲، ۱۸، ۱۹). در بین جاذب‌های مورد استفاده کربن نانولوله چند جداره به دلیل داشتن سطح بالا نسبت به حجم و همچنین ظرفیت جذب بالا به طور گسترده‌ای در حذف آلاینده‌های مختلف مورد استفاده قرار می‌گیرد. اصلی‌ترین محدودیت در زمینه استفاده از کربن نانولوله چند جداره به عنوان جاذب، جداسازی دشوار آن به دلیل اندازه کوچک است. تا کنون روش‌های مختلفی مانند سانتریفیوژ و استفاده از فیلتراسیون به منظور جداسازی این جاذب مورد استفاده قرار گرفته است. با توجه به این موضوع که روش‌ها مذکور نیازمند صرف هزینه و انرژی بالایی هستند، استفاده از مغناطیسی کردن این گونه از جاذب‌ها به شکل گسترده‌ای توسط محققان پیشنهاد شده است. به همین منظور در مطالعه حاضر برای تسهیل و تسریع در جداسازی کربن نانولوله چند جداره بعد از فرایند جذب، از نانو ذرات اکسید آهن برای مغناطیسی کردن جاذب استفاده شد. بازیابی جاذب، ایجاد پساب شفاف و بدون آلودگی ثانویه از دیگر مزایای جداسازی کربن نانولوله چند جداره مغناطیسی توسط آهن ربای خارجی است (۲۰). در ادامه، از روش سطح پاسخ (Response surface methodology: RSM) جهت ارزیابی اثر متغیرهای مستقل بر عملکرد پاسخ (راندمان حذف فلوراید) و نیز تعیین

بهترین مقدار پاسخ استفاده شد. روش سطح پاسخ به مجموعه‌ای از روش‌های آماری برای مدل سازی و تحلیل مسائلی گفته می‌شود که در آن پاسخ مورد نظر تابعی از چندین متغیر است. هدف از به کارگیری این روش بهینه نمودن پاسخ با کمترین تعداد نمونه و هزینه می‌باشد (۲۱). در مجموع می‌توان اذعان داشت که هدف از این پژوهش، بررسی و بهینه سازی جذب فلوراید با استفاده از کربن نانو لوله چند جداره مغناطیسی شده با نانو ذرات اکسید آهن با استفاده از مدل RSM می‌باشد.

## مواد و روش ها

مطالعه حاضر از نوع تجربی - کاربردی می‌باشد که در آن عملکرد نانو ذرات مغناطیسی اکسید آهن - کربن نانو لوله چند جداره به عنوان یک جاذب در حذف فلوراید در مقایس آزمایشگاهی مورد بررسی قرار گرفته است.

### ۲-۱- مواد و تجهیزات

مواد شیمیایی مورد نیاز در این مطالعه، شامل هگزا کلرید فریک ( $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ )، تتراکلرید آهن ( $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ )، سدیم فلورید ( $\text{NaF}$ )، اسید نیتریک ( $\text{HNO}_3$ )، آمونیاک و کربن نانو لوله چند جداره می‌باشند. مواد مورد استفاده از شرکت مرک آلمان با رتبه آنالیزی (analytical grade) تهیه شد. آب مقطر در تمام آزمایشات مورد استفاده قرار گرفت. به منظور تعیین غلظت‌های باقی مانده فلوراید از اسپکتروفتومتری UV-Visible مدل ۷۴۰۰ CE CECIL و برای تعیین pH محلول‌ها از pH متر مدل HACH-HQ-USA استفاده شد. برای جداسازی مغناطیسی جاذب از محلول نیز از یک آهن ربا با شدت مغناطیسی ۱/۳ تسلا استفاده شد. برای ثبات دما از شیکر انکوباتور (Shaker Incubator) مدل n-BioTEK NB-205 استفاده شد که علاوه بر قدرت اختلاط توانایی تنظیم دما را نیز دارد.

### ۲-۲- سنتز کربن نانو لوله چند جداره مغناطیسی شده با اکسید آهن و ویژگی های آن

در مطالعه حاضر برای سنتز کربن نانو لوله چند جداره مغناطیسی شده با اکسید آهن از روش هم ترسیبی استفاده شد (۲۴) ابتدا ۱۰۰ cc اسید نیتریک ۶۳/۱ درصد به ۱۰ گرم کربن نانو لوله چند جداره اضافه و به مدت ۳۰ دقیقه در دمای بالا روی شیکر با دور همزن ۲۰۰ rpm قرار داده شد. این کار سبب افزایش تخلخل و فعال شدن کربن نانو لوله چند جداره خواهد شد. جهت از بین بردن حالت اسیدی، کربن نانو لوله چند جداره چندین بار با آب مقطر شست و شو شده و توسط آون در دمای ۸۰ درجه سلسیوس خشک گردید. در گام بعدی جهت نشان دادن نانو ذرات اکسید آهن بر روی MWCNT، ۸ گرم  $\text{FeCl}_3$  و ۲/۵ گرم  $\text{FeCl}_2$  به کربن نانو لوله چند جداره اضافه شد. مخلوط حاصل به مدت ۳۰ دقیقه در حمام اولتراسونیک قرار گرفت تا به صورت کاملاً هموژن در آید، سپس ۵۰ سی سی آمونیاک ۲۵ درصد به آرامی به آن اضافه شد تا عمل هم ترسیبی نانو ذرات اکسید آهن بر سطح کربن نانو لوله چند جداره انجام گیرد. لازم به ذکر است تمام مراحل در حضور گاز ازت انجام گردید.

در این مطالعه مورفولوژی سطح جاذب، شکل و اندازه نانو ذرات مغناطیسی به وسیله میکروسکوپ الکترونی روبشی (Scanning Electron Microscopy SEM) مدل (S360, Mv2300) و میکروسکوپ الکترونی انتقال<sup>۱</sup> (Transmission Electron Microscopy TEM) مدل فیلیس ۲۰۸ EM بررسی شد. برای تعیین الگوی پراش اشعه ایکس و تعیین خلوص نانو ذرات تولیدی از دستگاه پراش اشعه ایکس (X-ray Diffraction) مدل Quantachrome, NOVA ۲۰۰۰ استفاده شد. ویژگی های مغناطیسی کربن نانو لوله چند جداره مغناطیسی شده نیز با استفاده از دستگاه مغناطیس سنج

1. Transmission Electron Microscopy (TEM)

لرزشی (vibrating sample magnetometer) مدل (Lakeshare Company, USA ۷۴۰۰) آنالیز شد.

### ۲-۳- روش اجرای مطالعه

در ابتدا محلول ذخیره ۱۰۰۰ میلی گرم در لیتر فلوراید (استوک) با استفاده از آب دوبار تقطیر تهیه و سپس با رقیق سازی آن، محلول های با غلظت ۲ تا ۱۰ میلی گرم در لیتر ساخته شد. کلیه آزمایشات در محیط بسته و در ارلن با غلظت های مختلفی از فلوراید به همراه مقادیر معینی از جاذب در pH، دما و زمان های مختلف انجام شد. pH محلول ها توسط اسید سولفوریک و سود رقیق تنظیم گردید. سپس محلول ها روی هم زن با دور ۲۰۰ دور در دقیقه قرار گرفته و پس از زمان مشخص، جاذب به وسیله آهنربای خارجی از محلول جدا و غلظت های باقیمانده آلایند با استفاده از دستگاه اسپکتروفوتومتری در طول موج ۵۸۰ نانومتر سنجش شد.

### ۲-۴- تعیین شرایط بهینه جذب فلوراید روی نانو ذرات مغناطیسی اکسید آهن - کربن نانولوله چند جداره

شرایط بهینه جذب با بررسی تأثیر پارامترهای مهم فرایند جذب نظیر pH، زمان تماس، غلظت اولیه فلوراید، دز جاذب و دما تعیین شد. ابتدا تأثیر pH محلول بر جذب فلوراید در محدوده ۳ تا ۹ بررسی و pH بهینه تعیین شد. پس از تعیین pH بهینه، تأثیر زمان تماس در غلظت های اولیه مختلف آلایند مطالعه شد. در مرحله بعد با استفاده از pH و زمان تماس بهینه، تأثیر دو فاکتور، غلظت های اولیه فلوراید و دزهای مختلف جاذب بر فرایند جذب مورد بررسی قرار گرفت.

### ۲-۵- ایزوترم و سینتیک جذب

در این پژوهش از مدل های ایزوترم جذب لانگمیر و فروندلیچ برای مدل سازی ریاضی فرایند جذب فلوراید استفاده شد. مدل ایزوترم لانگمیر بر مبنای جذب یک لایه ای و یکنواخت (همگن) ماده جذب شونده با انرژی یکسان بر تمام سطوح روی جاذب

می باشد (۲۰). نوع فرایند جذب براساس مدل لانگمیر و با استفاده از مقادیر فاکتور بدون بعد  $R_L$  مشخص شد، به طوری که مقادیر  $R_L > 1$  جذب نامطلوب،  $R_L = 1$  جذب خطی،  $R_L = 0$  جذب برگشت ناپذیر و  $0 < R_L < 1$  جذب مطلوب را نشان می دهد (۲۲، ۲۳). در این مطالعه از معادلات سینتیک شبه درجه اول و شبه درجه دوم برای آنالیز داده های آزمایش استفاده شدند (۲۵-۲۳).

### ۲-۶- ترمودینامیک جذب فلوراید

جهت بررسی ترمودینامیک فرایند جذب از رابطه ی زیر استفاده گردید:

$$\Delta G = -RT(\ln K_c) \quad (1)$$

در رابطه فوق  $\Delta G^0$  بیان کننده انرژی آزاد گیبس بر حسب کیلوژول بر مول،  $R$  ثابت جهانی گازها (8/314J/mol.K) و  $T$  نشان دهنده دمای مطلق بر حسب کلوین است. برای محاسبه پارامترهای آنتالپی استاندارد ( $\Delta H^0$ )، آنتروپی استاندارد ( $\Delta S^0$ ) در فرایند جذب از روابط زیر استفاده شد:

$$\ln k_c = \frac{\Delta S^0}{R} - \frac{\Delta H^0}{RT} \quad (2)$$

$$K_c = \frac{q_e}{C_e} \quad (3)$$

$k_c$  (L/g) نسبت مقدار ماده جذب شده روی جاذب (mg/g) به مقدار باقی مانده آن در محلول (mg/L) می باشد. جهت تعیین پارامترهای ترمودینامیکی فرایند از منحنی  $\ln k_c$  در مقابل  $1/T$  استفاده شد. شیب خط حاصل، نشان دهنده مقدار  $\Delta H^0$  بر حسب کیلوژول بر مول و عرض از مبدا نشان دهنده پارامتر  $\Delta S^0$  بر حسب کیلوژول بر مول است.

### ۲-۷- بهینه سازی فرایند جذب با روش سطح پاسخ (RSM)

بررسی اثرات پنج متغیر pH، غلظت آلایند، دوز جاذب، دما و زمان، بر اساس روش سطح پاسخ بر مبنای طراحی Box-Behnken به روش ویسی و همکاران

طراحی و انجام گرفت (۲۶). در جدول شماره ۱ متغیرهای مستقل و محدوده و سطوح مقادیر تجربی آنها آورده شده است. در این مطالعه مجموع آزمایشات در روش طراحی Box-Behnken برابر با ۴۳ آزمایش شد. با استفاده از معادله زیر، بازده جذب و ظرفیت حذف فلوراید به دست آمد (۲۷):

$$E = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100 \quad (۴)$$

$$q = (C_0 - C_e) \times \frac{V}{m} \quad (۵)$$

$C_0$  برابر با غلظت اولیه و  $C_e$  برابر با تعادلی فلوراید بعد از جذب سطحی،  $E$  راندمان حذف فلوراید،  $M$  جرم جاذب در محلول (mg/l) و  $V$  حجم محلول می باشد.

جدول شماره ۱: متغیرهای مستقل و محدوده و سطوح مقادیر تجربی آن ها

| متغیر               | نماد | -۱  | ۰    | +۱  |
|---------------------|------|-----|------|-----|
| pH محلول            | A    | ۳   | ۶    | ۹   |
| زمان تماس (min)     | B    | ۵   | ۶۰   | ۱۲۰ |
| دما (°C)            | C    | ۲۵  | ۳۵   | ۴۵  |
| دوز جاذب (g/l)      | D    | ۰/۵ | ۱/۲۵ | ۲   |
| غلظت فلوراید (mg/l) | E    | ۲   | ۶    | ۱۰  |

## یافته ها

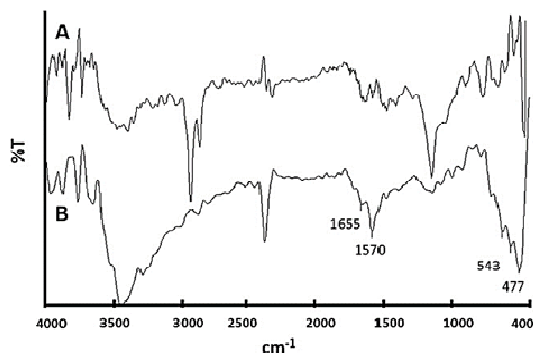
### ۳-۱- ویژگی های نانوذرات مغناطیسی

در تصویر شماره (۱-الف) تصاویر مربوط به آنالیز میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) برای کربن نانو لوله چند جداره مغناطیسی شده با آهن در ۱۵ keV نشان داده شده است. در این تصویر جاذب سنتز شده به صورت لوله هایی در هم پیچیده و با قطر متوسط nm ۸۰ نمایان است. ذرات سفید و براق در تصویر شماره (۱-الف) نشان دهنده ذرات اکسید آهن در سطح کربن نانو لوله چند جداره می باشد. در تصویر شماره (۱-ب) پراش اشعه ایکس برای MWCNT-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> در محدوده زاویه ۸۰° تا ۲۰=10 ارایه شده است. در این تصویر الگوی a و b پراش اشعه ایکس را به ترتیب برای کربن نانو لوله چند جداره (غیرمغناطیسی) و نوع مغناطیسی

شده آن با اکسید آهن نشان می دهند. در الگوی a پیک ایجاد شده در زاویه ۲۵° مربوط به کربن موجود در ساختار کربن نانو لوله بوده که در نوع مغناطیسی هم این پیک در زاویه مذکور دیده می شود. در الگوی پراش اشعه ایکس b پیک ایجاد شده در زوایای ۳۵/۴° بر اساس پروتکل استاندارد PDF JCPDS card No. 19-0629 حضور ذرات اکسید آهن را در ساختار کربن نانو لوله تایید می کند، لذا این آنالیز نشان می دهد که به طور موفقیت آمیزی نانو ذرات اکسید آهن سنتز و روی کربن نانو لوله دو دیواره نشانده شده است. آنالیز VSM برای جاذب سنتز شده (کربن نانو لوله چند جداره مغناطیسی) تحت دمای اتاق (۲۵°C) در محدوده میدان مغناطیسی ±۸ کیلو اورستد (KOe) و در محدوده مغناطش اشباع (Saturation Magnetization) ±۸ emu/g انجام شد و در شکل شماره (۱-ج) نشان داده شده است. نتایج آنالیز فوق نشان داد که ماکزیم مقدار مغناطیس اشباع برای کربن نانو لوله چند جداره مغناطیسی شده با آهن ۶/۷۶ emu/g است، بنابراین می توان گفت که جاذب سنتز شده در این مطالعه از خاصیت مغناطیسی بسیار خوبی به منظور جداسازی مغناطیسی برخوردار بوده است. در شکل شماره (۱-د) اندازه و شکل نانو ذره فلزی Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> نشانده شده روی کربن نانو لوله چند جداره به وسیله میکروسکوپ الکترونی انتقالی (TEM) در ۹۰ KeV مطالعه شد. در این تصاویر مشاهده می شود که نانوذرات اکسید آهن دارای ساختاری چند ضلعی مانند (Polygon) بوده و به شکل غیر یکنواخت در سطح و بخش های داخلی MWCNT قرار گرفته اند. میانگین اندازه ذرات در این آنالیز محدوده ای مابین ۳ تا ۳۰ نانومتر را نشان می دهد که موید اندازه تعیین شده توسط آنالیز SEM است.

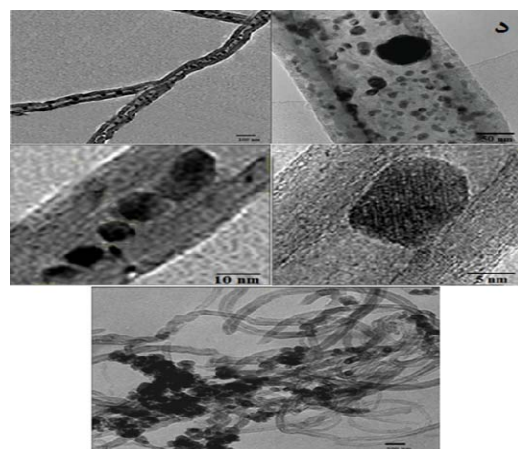
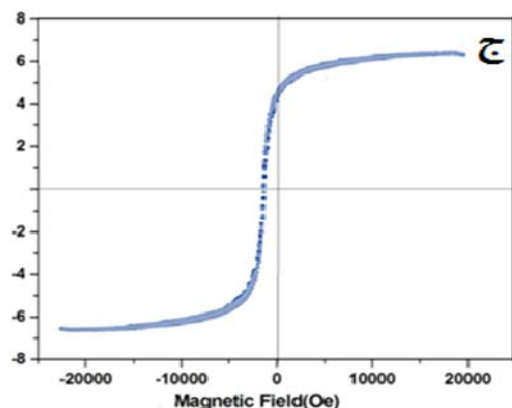
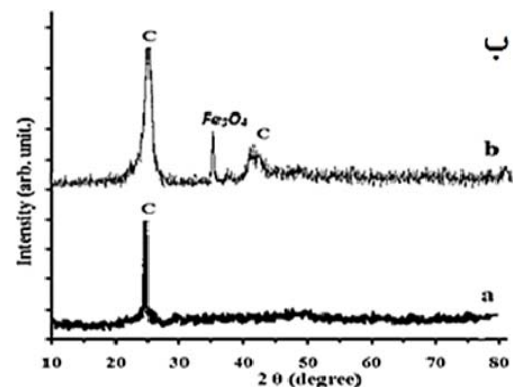
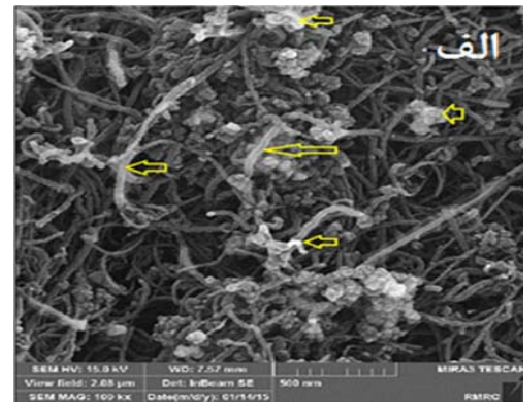
به منظور تایید تشکیل اکسید آهن در ساختار جاذب مورد مطالعه از آنالیز FTIR استفاده شد. تصویر شماره ۲، A و B به ترتیب نشان دهنده نانو لوله های کربنی چند جداره و نانولوله های کربنی چند جداره

بهینه شده با ذرات نانو ذرات اکسید آهن است. به صورت خلاصه پیک‌های ایجاد شده در محدوده  $630-477 \text{ cm}^{-1}$  نشان دهنده باند Fe-O و موید حضور نانو  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  در ساختار جاذب سنتز شده می‌باشد. پیک ایجاد شده در محدوده  $3300$  تا  $3500 \text{ cm}^{-1}$  نشان دهنده حضور گروه هیدروکسیل در روی سطح نانو کامپوزیت است که می‌تواند به دلیل جذب آب‌های اتمسفری (بخار آب موجود در هوا) توسط جاذب یا گروه هیدروکسیل موجود در ساختار کربوکسیل باشد. پیک‌های ایجاد شده در  $1570$  و  $1655 \text{ cm}^{-1}$  نشان دهنده حضور باند C=C می‌باشد که مربوط به ساختار نانولوله کربنی می‌باشد. دو پیک ایجاد شده در  $2854 \text{ cm}^{-1}$  و  $2920 \text{ cm}^{-1}$  مربوط به باند شدن H-C می‌باشد که در تصویر A دارای شدت بیشتری است ولی در شکل B کاهش یافته است.



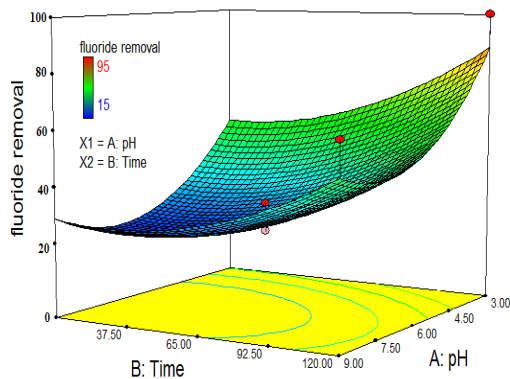
تصویر شماره ۲: طیف FTIR: (A) نانولوله‌های کربنی چند جداره، (B) نانولوله‌های کربنی چند جداره بهینه شده با نانو ذرات اکسید آهن

محققان در بررسی‌های خود بر این موضوع اذعان داشته‌اند که  $\text{pH}_{\text{pzc}}$  از عوامل مهم و تاثیر گذار روی بار جاذب می‌باشد که ارتباط معنی داری با  $\text{pH}$  محلول دارد. بر این اساس هنگامی که  $\text{pH} < \text{pH}_{\text{pzc}}$  باشد بار سطحی جاذب مثبت شده و زمانی که  $\text{pH} > \text{pH}_{\text{pzc}}$  باشد ما شاهد این موضوع هستیم که باز جاذب منفی می‌گردد. همان‌گونه که در تصویر شماره ۳ مشاهده می‌شود  $\text{pH}_{\text{pzc}}$  معادل  $3/87$  به دست آمده است. در



تصویر شماره ۱: تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) (الف)، الگوی پراش اشعه ایکس (XRD) (ب)، آنالیز VSM (ج)، آنالیز TEM (د)

تصویر شماره ۴ مشاهده می‌شود، با افزایش زمان تماس راندمان جذب افزایش یافته است.



تصویر شماره ۴: تاثیر pH و تاثیر زمان تماس بر کارایی حذف فلوراید با غلظت ۶ میلی گرم در لیتر توسط ۲ گرم در لیتر جاذب

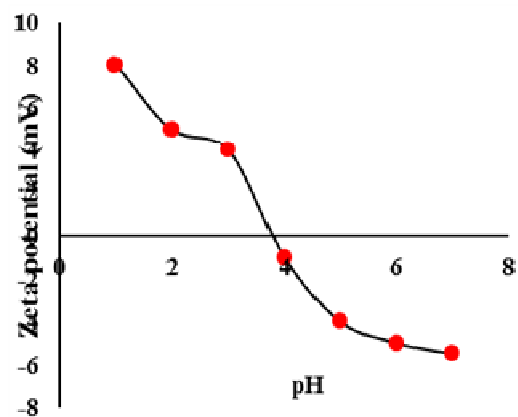
### ۳-۴- تاثیر دما

به منظور بررسی تاثیر دما بر حذف فلوراید بوسیله جاذب سنتز شده، سه دمای ۲۵، ۳۵ و ۴۵ °C انتخاب شد. تنظیم دما به وسیله شیکر انکوباتور انجام گرفت. نتایج حاصل از بررسی تاثیر دما بر روی کارایی حذف فلوراید در تصویر شماره ۵ نشان داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، افزایش دما باعث افزایش میزان جذب فلوراید گردیده و بیش‌ترین میزان حذف فلوراید در دمای ۴۵ °C و کم‌ترین مقدار حذف آن در دمای ۲۵ °C حاصل شده است.

### ۳-۵- اثر دوز جاذب

در این مرحله اثر دوز جاذب (۰/۵-۲g/lit) بر روی حذف فلوراید مورد بررسی قرار گرفت. همان‌گونه که در تصویر شماره ۵ مشاهده می‌شود، افزایش دوز جاذب سبب افزایش چشمگیری در میزان حذف فلوراید شده است. بیش‌ترین میزان حذف فلوراید در مقدار جاذب ۲ گرم بر لیتر مشاهده شد. بنابراین در کلیه آزمایشات میزان ۲ گرم در لیتر به عنوان دوز بهینه انتخاب گردید.

نتیجه می‌توان گفت بار سطحی جاذب سنتز شده در pHpzc کم‌تر از ۳/۸۷ به صورت مثبت می‌باشد و در مقادیر بالاتر از ۳/۸۷ سطح جاذب بار منفی دارد. با توجه به این موضوع که pH بهینه برای حذف فلوراید معادل ۳ بدست آمد و این مقدار کم‌تر از pHpzc است می‌توان گزارش کرد که سطح جاذب دارای بار مثبت است. مثبت بودن بار سطحی جاذب و منفی بودن بار یون فلوراید سبب افزایش راندمان به دلیل جذب الکترواستاتیکی خواهد شد.



تصویر شماره ۳: pHpzc

### ۳-۲- اثر pH محلول

در مطالعه حاضر pH محلول در دامنه ۳ تا ۹ بررسی شد. از محلول‌های ۰/۱N NaOH و ۰/۱N HNO<sub>3</sub> به منظور تنظیم شرایط مورد بررسی استفاده شد. شکل شماره ۴ نشان می‌دهد که حداکثر بازدهی جذب فلوراید در pH برابر ۳ و کمترین مقدار جذب فلوراید مربوط به pH برابر ۹ است. بنابراین برای تمام آزمایشات بعدی، pH = ۳ انتخاب و گزارش شد.

### ۳-۳- اثر زمان تماس

تاثیر زمان تماس در فرایند جذب فلوراید توسط جاذب سنتز شده محدوده ۰ تا ۱۲۰ دقیقه مورد بررسی قرار گرفت و نتایج در تصویر شماره ۴ نمایش داده شد. شکل مذکور نشان داد که فرایند جذب فلوراید در ۱۲۰ دقیقه به بالاترین حد خود رسیده است. همان‌طور که در



می‌باشد (۲۸). با به کارگیری روش آماری سطح پاسخ، معادله زیر که نشان‌دهنده ارتباط تجربی متغیرهای آزمایش و درصد راندمان به صورت کد گذاری شده است به دست آمد:

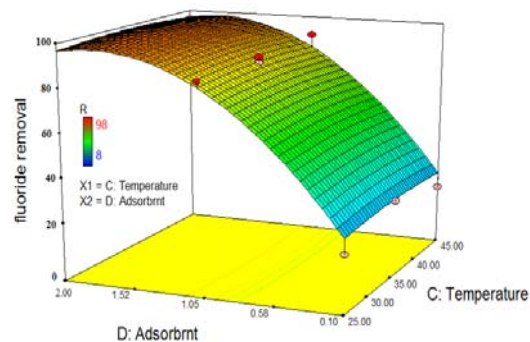
$$\begin{aligned} \text{Fluoride removal} = & +25/83 - 14/76 A + 12/34 B + \\ & 3/87 C + 11/10 D - 10/10 E - 2/73 AB + 4/75 AC - \\ & 3/50 AD - 2/00 AE - 11/69 BC + 10/02 BD + 1/98 \\ & BE - 8/50 CD + 11/25 CE + 2/50 DE + 16/90 \\ & A^2 + 10/66 B^2 + 7/15 C^2 + 0/90 D^2 + 8/73 E^2 \quad (۶) \end{aligned}$$

جدول شماره ۲ نیز بررسی و مدل‌سازی آماری تاثیر پارامترهای مستقل و اثر متقابل آن‌ها را بر روی حذف فلوراید نمایش می‌دهد.

۳-۸- ایزوترم و سینتیک جذب فلوراید در شرایط بهینه مقادیر پارامترهای مربوط به مدل های ایزوترم لانگمیر و فروندلیچ در جدول شماره ۳ ارائه شده است. همانطور که در جدول شماره ۳ مشاهده می‌شود، ضریب همبستگی برای مدل لانگمیر بیشتر از مدل فروندلیچ می‌باشد. نتایج حاصل به وضوح نشان داد که فرایند جذب فلوراید به وسیله جاذب مورد مطالعه از ایزوترم لانگمیر پیروی کرده و حداکثر ظرفیت جذب بر مبنای این مدل برابر با ۳۵/۲ mg/g می‌باشد.

مقادیر به دست آمده از پارامترهای سینتیکی جذب فلوراید روی نانو کامپوزیت مغناطیسی کربن نانو لوله چند جداره و نانو ذرات اکسید آهن در جدول شماره ۴ نمایش داده شده است. همان گونه که جدول شماره ۴ نشان می‌دهد سینتیک شبه درجه هماهنگی بسیار مناسبی با داده های مربوط به این مطالعه دارد.

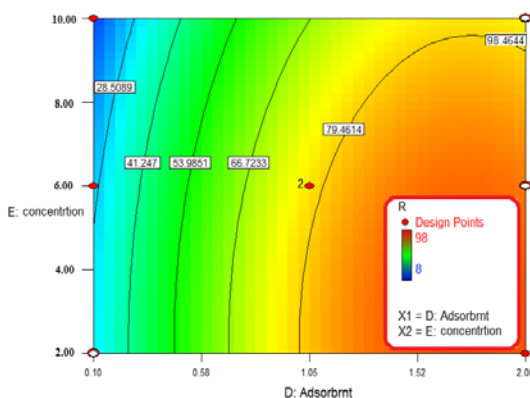
۳-۹- ترمودینامیک جذب فلوراید در شرایط بهینه : نتایج حاصل از مطالعه ترمودینامیک فرایند جذب فلوراید به وسیله MWCNT-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> در جدول شماره ۵ ارائه شده است. مقادیر مربوط به پارامترهای  $\Delta H_0$  و  $\Delta S_0$  هر دو مثبت و مقادیر به دست آمده برای  $\Delta G_0$  منفی حاصل شده است.



تصویر شماره ۵: تاثیر دما و تاثیر غلظت های مختلف جاذب بر میزان حذف فلوراید در زمان ۱۲۰ دقیقه و pH برابر ۳

### ۳-۶- تاثیر غلظت های مختلف فلوراید

در تصویر شماره ۶ نتایج مربوط به تاثیر غلظت های مختلف فلوراید بر روی بازدهی حذف این آلاینده توسط کربن نانو لوله چند جداره مغناطیسی شده تحت شرایط بهینه ارائه شده است. بر اساس تصویر مذکور بیشترین مقدار فلوراید حذف شده در غلظت ۲ میلی گرم در لیتر و کمترین آن در غلظت ۱۰ میلی گرم در لیتر حاصل شده است.



تصویر شماره ۶: تاثیر غلظت اولیه فلوراید بر کارایی حذف فلوراید با غلظت ۲ mg/l، توسط ۲ gr/l جاذب، در زمان ۱۲۰ دقیقه و pH ۳

### ۳-۷- تجزیه و تحلیل آماری

امروزه جهت طراحی و تحلیل آزمایشاتی که پاسخ مورد نظر تابعی از چندین متغیر می‌باشد از روش سطح پاسخ استفاده می‌شود. هدف از بکارگیری این روش بهینه نمودن پاسخ (در این مطالعه جذب فلوراید)

جدول شماره ۲: آنالیز واریانس برای مدل درجه دو حذف فلوراید مورد مطالعه

| P-VALUE<br>PROB > F | VALUE F  | MEAN<br>SQUARE | DF | SUM OF<br>SQUARES | SOURCE                   |
|---------------------|----------|----------------|----|-------------------|--------------------------|
| ۰/۰۰۳۲              | ۳/۲۱۹۹۱  | ۷۵۳/۳۴۱۳       | ۲۰ | ۱۵۰۶۶/۸۲۶۰۷       | MODEL                    |
| ۰/۰۰۰۷              | ۱۴/۸۵۹۲۷ | ۳۴۷۶/۵۲۷       | ۱  | ۳۴۷۶/۵۲۷۱۴۸       | A-PH                     |
| ۰/۰۰۰۹۱             | ۷/۹۸۴۷۸۴ | ۱۸۶۸/۱۴۸       | ۱  | ۱۸۶۸/۱۴۷۹۴۸       | B-TIME                   |
| ۰/۰۰۳۲۱             | ۱/۰۲۱۳۷۴ | ۲۳۸/۹۶۴۳       | ۱  | ۲۳۸/۹۶۵۸۴۵        | C-TEMPERATURE            |
| ۰/۰۰۷۷              | ۸/۴۱۴۲۶۵ | ۱۹۶۸/۶۳۱       | ۱  | ۱۹۶۸/۶۳۰۷۱        | D-ADSORBENT DOSE         |
| ۰/۰۱۴۱              | ۶/۹۶۶۹۳۲ | ۱۶۳۰/۰۰۸       | ۱  | ۱۶۳۰/۰۰۷۷۵۹       | E-FLUORIDE CONCENTRATION |
| ۰/۷۴۵۶              | ۰/۱۰۷۶۴۹ | ۲۵/۱۸۵۹۶       | ۱  | ۲۵/۱۸۵۹۵۹۹۶       | AB                       |
| ۰/۵۴۰۲              | ۰/۳۸۵۷۴۴ | ۹۰/۲۵          | ۱  | ۹۰/۲۵             | AC                       |
| ۰/۶۵۱۲              | ۰/۲۰۹۴۳۴ | ۴۹             | ۱  | ۴۹                | AD                       |
| ۰/۷۹۵۸              | ۰/۰۶۸۳۸۷ | ۱۶             | ۱  | ۱۶                | AE                       |
| ۰/۱۷۲۱              | ۱/۹۷۶۰۳۹ | ۴۶۲/۳۲۰۸       | ۱  | ۴۶۲/۳۲۰۸۴۱۹       | BC                       |
| ۰/۲۳۹۵              | ۱/۴۵۲۰۳۸ | ۳۳۹/۷۲۳۹       | ۱  | ۳۳۹/۷۲۳۹۴۷۶       | BD                       |
| ۰/۸۱۴۰              | ۰/۰۵۶۵۲۱ | ۱۳/۲۲۳۹۵       | ۱  | ۱۳/۲۲۳۹۴۷۶۴       | BE                       |
| ۰/۲۷۷۰              | ۱/۲۳۵۲۳۶ | ۲۸۹            | ۱  | ۲۸۹               | CD                       |
| ۰/۱۵۳۸              | ۲/۱۶۳۷۹۹ | ۵۰۶/۲۵         | ۱  | ۵۰۶/۲۵            | CE                       |
| ۰/۷۴۶۵              | ۰/۱۰۶۸۵۴ | ۲۵             | ۱  | ۲۵                | DE                       |
| ۰/۰۰۳۲              | ۱۰/۶۴۸۵۳ | ۲۴۹۱/۳۶۷       | ۱  | ۲۴۹۱/۳۶۷۴۲۴       | A^2                      |
| ۰/۰۹۹۲              | ۲/۹۳۲۴۱۴ | ۶۸۶/۰۷۷۸       | ۱  | ۶۸۶/۰۷۷۸۸۶۱       | B^2                      |
| ۰/۱۷۹۸              | ۱/۹۰۴۷۴۲ | ۴۴۵/۶۴۰۲       | ۱  | ۴۴۵/۶۴۰۱۵۱۵       | C^2                      |
| ۰/۸۶۴۰              | ۰/۰۲۹۹۳۵ | ۷/۰۰۳۷۸۸       | ۱  | ۷/۰۰۳۷۸۷۸۷۹       | D^2                      |
| ۰/۱۰۴۳              | ۲/۸۴۲۳۴  | ۶۶۵/۰۰۳۸       | ۱  | ۶۶۵/۰۰۳۷۸۷۹       | E^2                      |
|                     |          | ۲۳۳/۹۶۳۵       | ۲۵ | ۵۸۴۹/۰۸۶۹۷        | RESIDUAL                 |
| ۰/۰۶۱               | ۱۱/۸۵۱۵۶ | ۲۸۶/۴۱۲۷       | ۲۰ | ۵۷۲۸/۲۵۳۶۳۶       | LACK OF FIT              |
|                     |          | ۲۴/۱۶۶۶۷       | ۵  | ۱۲۰/۸۳۳۳۳۳        | PURE ERROR               |
|                     |          |                | ۲۵ | ۲۰۹۱۵/۹۱۳۰۴       | COR TOTAL                |

## ۳-۱۰- حذف فلوراید در شرایط بهینه شده

به منظور تعیین توانایی واقعی جاذب سنتز شده، عملکرد آن در حذف فلوراید تحت شرایط بهینه شده در مراحل قبل مورد بررسی قرار گرفت. برای این منظور آب مقطر با مقدار معینی از سدیم فلوراید مخلوط شده تا ۱۰۰ میلی لیتر محلول ۴ میلی گرم بر لیتر ساخته شود. سپس مقدار جاذب تحت شرایط بهینه (زمان تماس ۱۲۰ دقیقه،  $\text{pH} = ۳$  و دوز جاذب ۲ میلی گرم) اندازه گیری شد. نتایج حاصل نشان داد که محتوای فلوراید از ۴ میلی گرم بر لیتر به ۰/۰۳ میلی گرم بر لیتر کاهش یافته و راندمانی معادل ۹۸/۵ درصد حاصل شده است. این موضوع بیانگر آن است که جاذب سنتز شده به سادگی توانایی رساندن غلظت ۴ میلی گرم بر لیتر فلوراید را به کم تر از حداکثر مجاز و استاندارد های تعیین شده دارد.

## بحث

۴-۱ اثر  $\text{pH}$  محلول

جذب فلوراید توسط کربن نانو لوله چند جداره مغناطیسی شده با اکسید آهن در  $\text{pH} = ۳$  حداکثر و در

## جدول شماره ۳: مقادیر پارامترهای ایزوترم های لانگمیر و فروندلیچ برای

| ایزوترم های<br>جذب | پارامترهای مدل های ایزوترمی | مقدار ثابت های ایزوترمی | $R^2$ |
|--------------------|-----------------------------|-------------------------|-------|
| لانگمیر            | KL                          | ۰/۸۲۹                   | ۰/۹۸  |
|                    | $q_{\text{max}}$            | ۳۵/۲                    |       |
|                    | RI                          | ۰/۲۱-۰/۴۱               |       |
| فروندلیچ           | $K_f$                       | ۳/۵۱                    | ۰/۷۸  |
|                    | n                           | ۱/۰۱                    |       |

## جدول شماره ۴: پارامترهای سینتیکی برای جذب فلوراید روی نانو

| غلظت اولیه<br>فلوراید<br>(mg/l) | $q_e, \text{exp}$ | شبه درجه اول<br>$K_1$<br>(min <sup>-1</sup> ) | شبه درجه دوم<br>$K_2$<br>(g/mgmin) | مدل سینتیکی |
|---------------------------------|-------------------|-----------------------------------------------|------------------------------------|-------------|
| ۲                               | ۲۳/۲۱             | ۰/۰۳۳                                         | ۲۳/۴۱                              | ۰/۹۴۱       |
| ۶                               | ۴۱/۶۵             | ۰/۰۷۸                                         | ۴۲/۹۳                              | ۰/۹۸۴       |
| ۱۰                              | ۴۹/۸۷             | ۰/۱۲۳                                         | ۵۱/۴۹                              | ۰/۹۹۵       |

## جدول شماره ۵: مقادیر پارامترهای ترمودینامیکی جذب فلوراید در

## شرایط بهینه

| دما (K) | $\ln K_c$ | $\Delta G^\circ$ (kJ/mol) | $\Delta H^\circ$ (kJ/mol) | $\Delta S^\circ$ (kJ/mol.K) |
|---------|-----------|---------------------------|---------------------------|-----------------------------|
| ۲۹۸     | ۰/۱۲۰     | ۰/۳۹۷-                    |                           |                             |
| ۳۰۳     | ۰/۵۶      | ۱/۵۱۱-                    |                           |                             |
| ۳۰۸     | ۰/۷۳      | ۱/۷۷۲-                    | ۳۳/۴۱                     | ۰/۱۵۳                       |
| ۳۱۳     | ۱/۰۱      | ۲/۹۵۹-                    |                           |                             |

pH=9 حداقل می‌باشد، بنابراین pH بهینه در این مطالعه برابر ۳ انتخاب شد. با کاهش pH تعداد پروتون‌ها ( $H^+$ ) موجود افزایش می‌یابد، این پروتون‌ها توانایی اضافه شدن به سطح جاذب را دارند و سبب القای بار مثبت به آن می‌شود. از آنجایی که بار فلوراید منفی می‌باشد، نیروی جاذبه الکتروستاتیکی بین جاذب و فلوراید به وجود می‌آید و باعث می‌شود فلوراید بیش‌تری توسط جاذب در محیط اسیدی جذب شود. در محیط بازی، شارژ منفی ( $OH^-$ ) نزدیک به سطح جاذب، باعث دفع الکتروستاتیکی فلوراید شده و متعاقباً راندمان حذف کاهش می‌یابد (۲۹، ۳۰). بررسی‌هایی مشابهی توسط Wajima (۲۰۰۶) و Alagumuthu (۲۰۱۰) در حذف فلوراید انجام شد و آن‌ها گزارش نمودند که بیش‌ترین راندمان حذف فلوراید در pH های اسیدی رخ داده است (۳۱، ۳۲).

#### ۴-۲ اثر زمان تماس

در مطالعه حاضر جذب فلوراید در بازه زمانی بین صفر تا ۱۲۰ دقیقه مورد بررسی قرار گرفت. مشاهده شد که با افزایش زمان تماس راندمان حذف به میزان قابل ملاحظه‌ای افزایش می‌یابد. در این مطالعه بیش‌ترین راندمان حذف در زمان ۱۲۰ دقیقه رخ داد. علت افزایش راندمان با افزایش زمان این واقعیت است که افزایش زمان تماس سبب می‌شود یون‌های فلوراید بیش‌تری با جاذب برخورد کرده و جذب شوند. در مطالعه‌ای که توسط Tomar و همکاران (۲۰۱۳) بر روی جذب فلوراید با استفاده از مواد کامپوزیت روی-منگنز انجام گرفت گزارش شد که بیش‌ترین راندمان حذف فلوراید در زمان تماس ۱۴۵ دقیقه روی می‌دهد (۳۳).

#### ۴-۳ تاثیر دما

تاثیر دماهای مختلف بر فرایند جذب فلوراید در شرایط بهینه شده نشان داد که بیشترین جذب در دمای ۴۵ درجه سلسیوس رخ می‌دهد. انحلال پذیری یون فلوراید در دماهای بالاتر می‌تواند دلیل برای افزایش راندمان با افزایش دما باشد.

#### ۴-۴ اثر دوز جاذب

نتایج بررسی تاثیر مقادیر مختلف کربن نانو لوله چند جداره مغناطیسی شده با اکسید آهن در جذب فلوراید نشان داد که بیش‌ترین میزان حذف این آلاینده در دوز جاذب ۲ gr/L رخ داده است. افزایش دوز جاذب با افزایش بازدهی جذب فلوراید همراه است. علت این موضوع افزایش مکان‌های آزاد جذب فلوراید روی سطح جاذب با افزایش میزان دوز جاذب از ۵/ به ۲ gr/L است، این موضوع متعاقباً امکان دسترسی مولکول‌های فلوراید به جایگاه‌های فعال موجود در سطح جاذب را افزایش می‌دهد. در مجموع می‌توان گفت مقدار جاذب، یکی از پارامترهای مؤثر در افزایش راندمان جذب است چرا که با افزایش مقدار جاذب، سطح موجود برای جذب تبادلی که در اختیار ماده جذب شونده قرار می‌گیرد، افزایش می‌یابد.

#### ۴-۵ تاثیر غلظت های مختلف فلوراید

غلظت اولیه آلاینده از دیگر پارامترهای مهم تاثیر گذار در فرایند جذب می‌باشد. بررسی تغییرات غلظت اولیه یون های فلوراید مشخص نمود که با افزایش غلظت آلاینده، میزان جذب کاهش یافته است. با افزایش غلظت فلوراید از ۲ به ۱۰ mg/L راندمان جذب به شکل قابل ملاحظه‌ای کاهش می‌یابد. بیش‌ترین میزان جذب در غلظت اولیه آلاینده ۲ میلی‌گرم بر لیتر حاصل شد. ثابت بودن تعداد جایگاه های فعال جاذب در برابر افزایش میزان یون‌های فلوراید علت اصلی کاهش راندمان در برابر افزایش غلظت آلاینده می‌باشد. به عبارت دیگر، اشباع شدن جایگاه‌های فعال جاذب و به دنبال آن کاهش سطح جذب در مقابل افزایش میزان غلظت فلوراید، علت اصلی کاهش راندمان می‌باشد (۳۴). مطالعه‌ای که در سال ۲۰۱۱ در مورد حذف فلوراید توسط باگاس اصلاح شده انجام شد نیز نشان داد که با افزایش میزان آلاینده راندمان کاهش یافت که با نتایج این مطالعه هم خوانی دارد (۳۵).

## ۴-۶ تجزیه و تحلیل آماری

در قسمت تجزیه و تحلیل آماری A برابر pH نمونه، B برابر زمان تماس، C برابر دما، D برابر با دوز جاذب و E برابر با غلظت اولیه فلوراید می باشد. با توجه به جدول شماره ۲ می توان دریافت که مقدار پارامتر P برای مدل مورد مطالعه کوچک تر از ۰/۰۰۳ می باشد،  $P \text{ value} < P$  به این معنا که بررسی جاذب فلوراید توسط کربن نانو لوله چند جداره مغناطیسی شده با نانو ذرات اکسید آهن به خوبی توسط مدل مورد مطالعه قابل توصیف است. به توجه به معادله شماره ۷ می توان دریافت که فاکتورهای A و E دارای تاثیر منفی در راندمان جاذب بود در حالی که پارامترهای B، C و D اثر مثبتی بر فرایند جاذب دارند. علامت منفی در معادله حاصل به معنی افزایش راندمان با کاهش آن پارامتر بوده و علامت مثبت در معادله بیانگر رابطه مستقیم بین راندمان و پارامتر مورد مطالعه است.

## ۴-۷ یزوترم و سینتیک جاذب فلوراید

ضریب همبستگی برای مدل فروندلیچ ( $R^2 > 0/78$ ) کمتر از مقدار به دست آمده آن برای مدل لانگمیر ( $R^2 > 0/98$ ) می باشد و این نشان می دهد که فرایند جاذب بر مبنای ضریب همبستگی از مدل لانگمیر تبعیت می کند. در مطالعه حاضر حداکثر ظرفیت جاذب بر مبنای مدل لانگمیر برابر با  $35/2 \text{ mg/g}$  حاصل شد در حالی که مقادیر این پارامتر در مطالعه باقری و همکاران پیرامون جاذب فلوراید توسط آلومینای فعال اصلاح شده با ترکیباتی آهنی  $8/23 \text{ mg/g}$  گزارش شده است، بنابراین می توان نتیجه گرفت که جاذب سنتز شده در تحقیق حاضر نسبت به آلومینای فعال اصلاح شده با ترکیباتی آهنی استفاده شده در مطالعه باقری و همکاران از کارایی بهتری برخوردار بوده است (۳۶).

Onyango و همکاران در سال ۲۰۰۴ و Viswanathan و همکاران در سال ۲۰۰۹ در بررسی های خود جاذب فلوراید را توسط زئولیت و کیتوزان مورد مطالعه قرار

دادند و یزوترم لانگمیر را به عنوان مدل مناسبی برای فرآیند جاذب فلوراید معرفی کرده اند (۱۵، ۳۷). ضریب رگرسیون در مدل سینتیکی شبه درجه دوم بسیار بیشتر از مدل شبه درجه اول و برابر با ۰/۹۹۵ می باشد. در مطالعه ای که توسط Wei Ma و همکاران در سال ۲۰۰۷ صورت گرفته به این نتیجه رسیدند که حذف فلوراید توسط کیتوزان مگنتیک با ضریب رگرسیون ۰/۹۹۷ از سینتیک درجه دو پیروی می کند (۳۸).

## ۴-۸ ترمودینامیک جاذب فلوراید در شرایط بهینه

پارامترهای کمی بدست آمده در مورد ترمودینامیک نشان داده شده است. براساس نتایج مقادیر آنتالپی استاندارد ( $\Delta H^\circ$ ) و آنتروپی استاندارد ( $\Delta S^\circ$ ) مثبت و میزان انرژی آزاد گیبس ( $\Delta G^\circ$ ) منفی است. مثبت بودن میزان آنتالپی نشان دهنده گرماگیر بودن فرایند جاذب فلوراید توسط جاذب سنتز شده است. به عبارت دیگر مثبت بودن این پارامتر بیان می کند افزایش دما تاثیر مثبتی بر جاذب فلوراید داشته و جاذب این آلاینده در دماها بالاتر مساعدتر می باشد. مثبت بودن میزان پارامتر آنتالپی نیز گویای این موضوع است که افزایش دما در طول فرایند جاذب، سبب افزایش راندمان در فاز مشترک جامد و مایع می شود. اما مقادیر منفی بدست آمده برای انرژی آزاد گیبس نشان دهنده خود به خودی بودن فرایند جاذب فلوراید توسط کربن نانو لوله چند جداره بهینه شده با نانو ذرات اکسید آهن می باشد. در مطالعه فرایند جاذب فلوراید بر روی دانه های کیتوزان پروتئینه شده توسط Natrayasamy Viswanathan و همکاران در سال ۲۰۰۹ مقادیر  $\Delta H^\circ$  و  $\Delta S^\circ$  مثبت و مقدار  $\Delta G^\circ$  منفی حاصل گردید که نشان دهنده خود به خودی و گرماگیر بودن فرایند جاذب می باشد و با مطالعه حاضر کاملاً تطابق دارد (۳۹).

در پایان می توان نتیجه گیری کرد که هدف از این مطالعه، بررسی کارایی کربن نانو لوله چند جداره مغناطیسی شده با اکسید آهن جهت حذف فلوراید از

جذب مشاهده گردید که فرایند جذب فلوراید اندوترمیک (گرماگیر) و خودبه خودی بوده است. در مجموع می توان اذعان داشت جذب سنتز شده به دلیل راندمان مناسب در حذف فلوراید و جداسازی آسان و سریع به وسیله آهنربا، می تواند به عنوان جاذبی کار آمد در حذف آلاینده مذکور از محیط آبی باشد.

## سپاسگزاری

بدین وسیله از حمایت های مالی و معنوی دانشگاه علوم پزشکی ایران و ستاد توسعه فناوری نانو ریاست جمهوری برای انجام طرح تحقیقاتی با کد ۲۴۶۵۹ تشکر و قدردانی به عمل می آید.

محلول های آبی می باشد. نتایج به دست آمده از این مطالعه نشان می دهد که جاذب سنتز شده به دلیل راندمان بالای حذف، ظرفیت جذب بالا و ارزان بودن می تواند به عنوان یک جاذب موثر برای حذف فلوراید استفاده گردد. هم چنین این مطالعه بیانگر این موضوع بود با افزایش مقدار جاذب، زمان تماس و دما راندمان افزایش می یابد. جاذب مورد مطالعه در pH اسیدی کارایی مناسب تری در حذف فلوراید نشان داد و با کاهش غلظت اولیه آلاینده مقدار راندمان افزایش می یابد. مطالعات تعادلی و سینتیکی جذب فلوراید روی نانو ذرات مغناطیسی اکسید آهن- کربن نانو لوله چند جداره به ترتیب با مدل های لانگمیر و سینتیک شبه درجه دوم تناسب داشته است. در بررسی ترمودینامیک

## References

1. Greenwood N N, Earnshaw A. Chemistry of the Elements. Oxford, England Pergamon: Press Ltd; 1985.
2. World Health Organization. Guidelines for Drinking-Water Quality [Electronic Resource]: Incorporating First Addendum, 3 rd ed. WHO Org, Geneva. 2006: p. 375-377.
3. Abe I, Iwasaki S, Tokimoto T, Kawasaki N, Nakamura T, Tanada S. Adsorption of fluoride ions onto carbonaceous materials. J colloid Interface Sci 2004; 275(1): 35-39.
4. Banks D, Reiman C, Røyset O, Skarphagen H, Sæther OM. Natural concentrations of major and trace elements in some Norwegian bedrock groundwaters. Applied Geochemistry 1995; 10(1): 1-16.
5. Tripathy SS, Bersillon JL, Gopal K. Removal of fluoride from drinking water by adsorption onto alumimpregnated activated alumina. Separation and Purification Technology 2006; 50(3): 310-317.
6. World Health Organization. Guidelines for Drinking-water Quality rE, Vol. 1 (Recommendations), World Health Organization, Geneva 2008.
7. Mahramanlioglu M, Kizilcikli I, Bicer IO. Adsorption of fluoride from aqueous solution by acid treated spent bleaching earth. J Fluorine Chem 2002; 115: 41-47.
8. Zazouli MA, Alam Gholilou M. Survey of chemical quality (Nitrate, Flouride, Hardness, Electrical Conductivity) of driking water in Khoy city. J Mazand Univ Med Sci 2013; 23(Suppl-2): 80-84.
9. Chinoy NJ. Effects of fluoride on physiology of animals and human beings. Indian J Environ Toxicol 1999; 1(1): 17-32.
10. Harrison PTC. Fluoride in water: a UK perspective. J Fluorine Chem 2005; 126 (11-12): 1448-1456.
11. Islam M, Patel RK. Thermal activation of basic oxygen furnace slag and evaluation of its fluoride removal efficiency. Chem Eng J 2011; 169(1-3): 68-77.
12. Ramavandi B, Ahmadi M, Faradmali J, maleki S, Asgari G. Optimization of Fluoride

- Adsorption from Aqueous Solution by Marble Powder Using Taguchi Model. J Mazandaran Univ Med Sci 2014; 24(115): 121-130 (Persian).
13. Zhou Y, Yu C, Shan Y. Adsorption of fluoride from aqueous solution on La<sup>3+</sup> impregnated crosslinked gelatin, Sep Purif Technol 2004; 36(2): 89-94.
  14. Tang Y, Guan X, Su T, Gao N, Wang J. Fluoride adsorption onto activated alumina: Modeling the effects of pH and some competing ions. Colloids and Surfaces A: Physicochem. Colloids And Surfaces A (Physicochemical And Engineering Aspects) 2009; 337(1-3): 33-38.
  15. Viswanathan N, Sundaram C, Meenakshi S. Removal of fluoride from aqueous solution using protonated chitosan beads. J Hazardous Materials 2009; 161(1): 423-430.
  16. Zuo Q, Chen X, Li W, Chen G. Combined electrocoagulation and electroflotation for removal of fluoride from drinking water. J Hazardous Materials 2008; 159(2-3): 452-457.
  17. Onyango MS, Kojima Y, Aoyi O, Bernardo EC, Matsuda H. Adsorption equilibrium modeling and solution chemistry dependence of fluoride removal from water by trivalent-cation-exchanged zeolite F-9. J Colloid Interface Sci 2004; 279(2): 341-350.
  18. Mohapatra M, Anand S, Mishra BK, Giles DE, Singh P. Review of fluoride removal from drinking water. J Environ Manage 2009; 91(1): 67-77.
  19. Miretzky P, Cirelli AF. Fluoride removal from water by chitosan derivatives and composites: A review. J Fluorine Chem 2011; 132(4): 231-240.
  20. Fuqiang A, Feng X, Gao B. Adsorption of aniline from aqueous solution using novel adsorbent PAM /SiO<sub>2</sub>. Chemical Engineering J 2009; 151(1-3): 183-187.
  21. Sahu JN, Acharya J, Meikap BC. Response surface modeling and optimization of chromium (VI) removal from aqueous solution using Tamarind wood activated carbon in batch process. J Hazard Mater 2009; 172(2-3): 818-825.
  22. Kakavandi B, Jonidi AJ, Rezaei RK, Nasser S, Ameri A, Esrafiy A. Synthesis and properties of FeO-activated carbon magnetic nanoparticles for removal of aniline from aqueous solution: equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. Iranian J Environ Health Sci Eng 2013; 10(1): 19.
  23. Zazouli MA, Belarak D, Karimnezhad F, Khosravi F. Removal of Fluoride from Aqueous Solution by Using of Adsorption onto Modified Lemna Minor: Adsorption Isotherm and Kinetics Study. J Mazand Univ Med Sci 2014; 23(109): 195-204.
  24. Kuleyin A. Removal of phenol and 4-chlorophenol by surfactant-modified natural zeolite. J Hazardous Materials 2007; 144(1-2): 307-315.
  25. Larous S, Meniai A-H. The use of sawdust as by product adsorbent of organic pollutant from wastewater: adsorption of phenol. Energy Procedia 2012; 18: 905-914.
  26. Zazouli MA, Veisi F, Veisi A. Modeling Bisphenol A Removal from Aqueous Solution by Activated Carbon and Eggshell. J Mazandaran Univ Med Sci 2013(23): 129-138 (Persian).
  27. Yetilmezsoy K, Demirel S, Vanderbei RJ. Response surface modeling of Pb(II) removal from aqueous solution by Pistacia vera L.: Box-Behnken experimental design. J Hazard Mater 2009; 171(1-3): 551-562.

- 
28. Azari A, Gholami M, Torkshavand Z, Yari AR, Ahmadi EBK. Evaluation of Basic Violet 16 Adsorption from Aqueous Solution by Magnetic Zero Valent Iron-activated Carbon Nanocomposite using Response Surface Method: Isotherm and Kinetic Studies. *J Mazandaran Univ Med Sci*. 2015; 25(121): 333-347 (Persian).
29. Nassar NN. Rapid removal and recovery of Pb(II) from wastewater by magnetic nanoadsorbents. *J Hazard Mater* 2010; 184(1-3): 538-546.
30. Gutierrez-Muniz OE, Garcia-Rosales G, Ordonez-Regil E, Olguin MT, Cabral-Prieto A. Synthesis, characterization and adsorptive properties of carbon with iron nanoparticles and iron carbide for the removal of As(V) from water. *J Environ Manage* 2013; 114: 1-7.
31. Wajima T, Umata Y, Narita S, Sugawara K. Adsorption behavior of fluoride ions using a titanium hydroxide-derived adsorbent. *Desalination* 2009; 249(1): 323-330.
32. Alagumuthu G, Rajan M. Equilibrium and kinetics of adsorption of fluoride onto zirconium impregnated cashew nut shell carbon. *Chemical Engineering* 2010; 158(3): 451-457.
33. Tomar V, Prasad S, Kumar D. Adsorptive removal of fluoride from water samples using Zr-Mn composite material. *Microchemical Journal* 2013; 111: 116-124.
34. Meshko V, Markovska L, Mincheva M, Rodrigues AE. Adsorption of basic dyes on granular activated carbon and natural zeolite. *Water Res* 2001; 35(14): 3357-3366.
35. Jorfi S, Kalantary R, Mohseni Bandpi A, Jaafarzadeh Haghighifard N, Esrafil A, Alaei L. Fluoride Removal from Water By Adsorption using Bagasse, Modified Bagasse and Chitosan. *Iran J Health Environ* 2011; 4(1): 11-19.
36. Bagheri Ardabilian P, Mohammadi M, Sharifyan A. Removal of Fluoride from Water Using an Activated Alumina Modified with Iron Compounds. *J Civil and Environmental Engineering* 2014; 43(4).
37. Onyango MS, Kojima Y, Aoyi O, Bernardo E, Matsuda H. Adsorption equilibrium modeling and solution chemistry dependence of fluoride removal from water by trivalent-cation-exchanged zeolite F-9. *J Colloid Interface Sci* 2004; 279(2): 341-350.
38. Ma W, Ya F-Q, Han M, Wang R. Characteristics of equilibrium, kinetics studies for adsorption of fluoride on magnetic-chitosan particle. *J Hazard Mater* 2007; 143(1-2): 296-302.
39. Viswanathan N, Sairam Sundaram C, Meenakshi S. Development of multifunctional chitosan beads for fluoride removal. *J Hazard Mater* 2009; 167(1-3): 325-331.